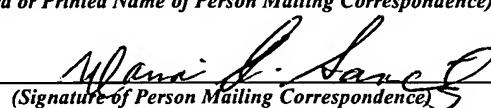


CERTIFICATE OF MAILING BY FIRST CLASS MAIL (37 CFR 1.8)

Applicant(s): Tatsuro NAGAHARA et al.

Docket No.

2002JP307

Serial No.
10/524,527Filing Date
February 10, 2005Examiner
To Be AssignedGroup Art Unit
To Be Assigned**Invention: PHOTORESISTIVE COMPOSITION FOR INTERLAYER DIELECTRIC AND
METHOD OF FORMING PATTERNED INTERLAYER DIELECTRIC**I hereby certify that this JP 08-245880 - 7 Pages*(Identify type of correspondence)*is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to: The
Commissioner of Patents and Trademarks, Washington, D.C. 20231-0001 on August 2, 2005
*(Date)***MARIA T. SANCHEZ***(Typed or Printed Name of Person Mailing Correspondence)*
*(Signature of Person Mailing Correspondence)***Note: Each paper must have its own certificate of mailing.**

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-245880

(43)公開日 平成8年(1996)9月24日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 83/00	L R M		C 08 L 83/00	L R M
// C 08 G 77/62	NUM		C 08 G 77/62	NUM

審査請求 未請求 請求項の数3 FD (全7頁)

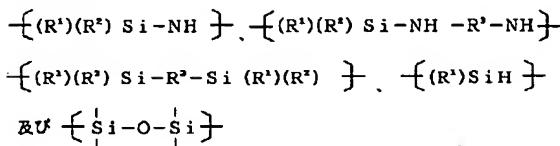
(21)出願番号	特願平7-79644	(71)出願人	390022998 東燃株式会社 東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号
(22)出願日	平成7年(1995)3月10日	(72)発明者	田代 裕治 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1号 東燃株式会社総合研究所内
		(72)発明者	鈴木 直 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1号 東燃株式会社総合研究所内
		(74)代理人	弁理士 久保田 耕平 (外2名)

(54)【発明の名称】 耐熱性フィルム及びその製造方法

(57)【要約】

【構成】

【化1】



で表わされる構造単位を有する耐熱性フィルム並びにその製造方法。

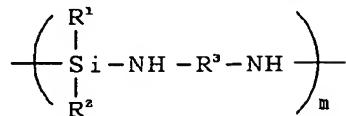
【効果】 本フィルムは、400℃以上の耐熱温度を有する上に、色調も茶カッ色～無色透明であって、しかも光学的に1.45以上の高屈折率と10⁻⁶オーダーの低複屈折率を有し、更に電気的に高耐電圧を有する。従つて、電子材料、光学材料、耐熱材料として有用であり、また用途によっては、ガラス系材料の代替としても使用できる。

1

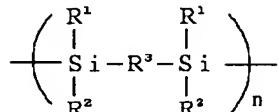
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(I)～(V)で表わされる構造単位を有することを特徴とする耐熱性フィルム。

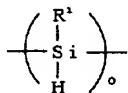
【化1】



【化3】

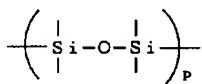


【化4】



(IV)

【化5】



(V)

〔式中、R¹及びR²はそれぞれ独立してアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルアミノ基若しくはアルキルシリル基であり、またR³はアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、アルキルイミノ基若しくはアルキルシリレン基であり、更にR³のうち少なくとも一つはアリーレン基である。また、1、m及びnは1以上の任意の整数であり、o及びpは0を含む任意の整数である。なお、一般式(I)～(V)の構造単位の結合順序はランダムである。〕

【請求項2】 光学的に無色透明であり、しかも1.45以上の屈折率と10⁻⁶オーダーの複屈折率を有することを特徴とする耐熱性フィルム。

【請求項3】 ケイ素含有共重合ポリマーをフィルム化するに当たり、不活性ガス雰囲気中で焼成することを特徴とする請求項1又は2記載の耐熱性フィルムの製造方法。

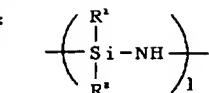
【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は新規な耐熱性フィルム及びその製造方法に関する。このフィルムは優れた耐熱性、光学的特性、電気的特性を有しており、一般産業用途、例えば電子材料、光学材料、耐熱材料として既存の有機材料が使用されている部分全てに利用できる。また、用途によっては、ガラス系材料の代替としても使用できる。

【0002】

【従来の技術】 耐熱性に優れたフィルムについては、種



(I)

* 【化2】

(II)

(III)

々有機高分子系により検討されてきている。特に耐熱性があり光学的にも透明なフィルムは、ガラスの代替として期待が大きいが、未だ開発されていない。耐熱フィルムの開発は、すなわち耐熱性高分子の開発であり、現在有機系高分子で最も耐熱性があるポリイミドから得られたフィルム(商品名:カブトン)は、耐熱性は300℃以下で光学的にも透明ではない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 有機高分子から得られるフィルムは、骨格結合である炭素-炭素結合の熱化学的安定性が低いことより、耐熱性には限界がある。すなわち、耐熱性、透明性とともに無機系材料に比べて低い。一方、シリコーン樹脂、ポリボロシリコサン樹脂等の有機金属ポリマーは、ポリマーの熱安定性が高いこともあり、400℃以上の高い耐熱性を有する。ところが、有機高分子は分子構造が分岐の少ない線状構造であるのに對し、有機金属ポリマーは分岐の多い網目構造を有しており、OH基同士の脱水素縮合反応あるいは酸化反応により、巨大な三次元網目構造が形成され、その結果可撓性に乏しく、フィルムの形成は困難であった。

【0004】 従って、本発明の目的は、上記の課題を解決した、即ち、400℃以上の耐熱性を有し、しかも機械的強度及び可撓性に優れ、更には光学特性、電気特性に優れた耐熱性フィルム及びその製造方法を提供することにある。

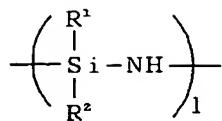
【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、鋭意検討を重ねた結果、ポリマー中にC=C結合の導入、二官能基の導入及びSi結合の導入を図ったところ、結合エネルギーの増大化、ポリマーの直鎖化の進行及び酸化安定性の向上が達成され、本発明に到達した。

【0006】 即ち、本発明によれば、下記一般式(I)～(V)で表わされる構造単位を有することを特徴とする耐熱性フィルムが提供される。

【化1】

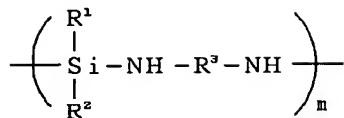
3



4

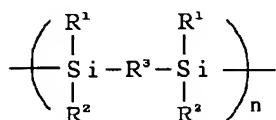
(I)

【化2】



(II)

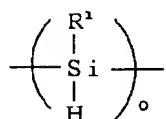
【化3】



10

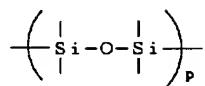
(III)

【化4】



(IV)

【化5】



(V)

〔式中、R¹及びR²はそれぞれ独立してアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルアミノ基若しくはアルキルシリル基であり、またR³はアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、アルキルイミノ基若しくはアルキルシリレン基であり、更にR³のうち少なくとも一つはアリーレン基である。また、1、m及びnは1以上の任意の整数であり、o及びpは0を含む任意の整数である。なお、一般式(I)～(V)の構造単位の結合順序はランダムである。〕

【0007】また、本発明によれば、光学的に無色透明であり、しかも1.45以上の屈折率と10⁻⁶オーダーの複屈折率を有することを特徴とする耐熱性フィルムが提供され、更にケイ素含有共重合ポリマーをフィルム化するに当たり、不活性ガス雰囲気中で焼成することを特徴とする耐熱性フィルムの製造方法が提供される。

【0008】以下、本発明について詳述する。本発明の耐熱性フィルムは前記一般式(I)～(V)で表わされる構造単位を有することを特徴とする。即ち、本発明の耐熱性フィルムは、特に前記一般式(II)及び(III)で表わされる構造単位を有することから、C=C結合により結合エネルギーが上昇し、また二官能基(R³)の導入によってポリマーの直鎖化が進行し、もちろんSi結合によって酸化安定性が高いので、400℃以上の耐熱性を有する上に、良好な可撓性及び機械的強度を併せ持ち、しかもフィルム作成条件を制御することにより茶カッ色～無色透明の物が得られる。

20 【0009】また、本発明の耐熱性フィルムは、光学特性として重要な複屈折率である10⁻⁶オーダーを持ち、光学的に非常に等方的である。この値は既存有機材料の中で最高レベルに近い。更に、電気的特性の一つである絶縁破壊電圧は200V/μmと高く、耐熱性、光学特性、電気的特性に優れたフィルムが得られ、問題解決に至った。すなわち、有機系フィルムの中で最も耐熱性が高いポリイミドフィルムをしのぐ耐熱性を有し、光学的に最も優れたPMMA(ポリメタクリレート)を超える光学的特性を有していると言える。

30 【0010】本発明の耐熱性フィルムは、前記のように一般式(I)～(V)で表わされる構造単位を有し、特に前記一般式(II)及び(III)で表わされる構造単位を有し、C=C結合を持っている点に特徴がある。なお、一般式(I)～(V)の各構成単位の結合順序はランダムであり、また各構成要素の比1～pは任意の範囲を取り得る。また、本発明の耐熱性フィルムは、その製造に際しての硬化条件によっては、前記主骨格構造中、一部のR¹及びR²がN原子と結合する場合を考えられるが、このような場合も本発明に含まれることは言うまでもない。

【0011】なお、本発明の耐熱性フィルムの基体(原料)であるケイ素含有共重合ポリマーとしては、前記一般式(I)～(IV)において、R¹がメチル基又はフェニル基であり、R²がメチル基又はフェニル基であり、また、R³がアリーレン基であるものが好ましく、しかも数平均分子量が500～100,000の範囲にあるものが好ましい。

【0012】また、上記ケイ素含有共重合ポリマーは、以下の方法によって製造される。

50 (1) 下記一般式(VI)で表わされるオルガノジハロシ

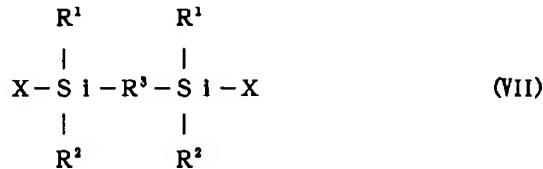
5

ランと下記一般式(VII)で表わされるジシリル化合物
とを含む混合物に、下記一般式(VIII)で表わされるジ*

【化6】



【化7】



【化8】



(上式中、R¹及びR²はそれぞれ独立してアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルアミノ基若しくはアルキルシリル基であり、またR³はアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、アルキルイミノ基若しくはアルキルシリレン基であり、更にR³のうち少なくとも1つはアリーレン基である。また、Xはハロゲン原子である。) ※



(上式中、R¹及びXは前記と同じ。)

【0014】本発明の光学的特性、電気特性に優れた耐熱性フィルムは、前記の製法によって得られたケイ素含有共重合ポリマーを用い、キャスト法、2軸遠心法あるいは基板を適切な方法で除去することにより、簡単に得られる。それぞれのフィルム製造方法により、ポリマーの粘度を調整し用いることが望ましい。ポリマーの粘度調整は、有機溶媒に溶かしたポリマーの濃度を調整することで可能である。粘度は1cp～1000cp程度まで調整可能であり、一般的なフィルム作製方法が適用可能である。ここでポリマーの溶媒としては、脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素の炭化水素溶媒、ハロゲン化炭化水素溶媒、エーテル、エステル等の一般的有機溶媒が使用できる。次に、フィルム化するときの硬化温度は200℃以上が必要であり、好ましくは300℃以上、500℃以下である。硬化時間は使用目的により任意に選択できる。硬化雰囲気は標準的には大気中であるが、不活性ガス(窒素、アルゴン)も用いることもできる。特に不活性ガス雰囲気で硬化させた場合、光学的に優れた無色透明フィルムを得ることができる。不活性ガスとしては特に窒素が好ましい。

【0015】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明

*アミン及びアンモニアを反応させる。

6



※【0013】(2) 下記一般式(IX)で表わされるオルガノヒドロジハロシランと前記一般式(VI)で表わされるオルガノジハロシランとを、前記一般式(VIII)で表わされるジアミン及びアンモニアと反応させて共重合シラザンを得、更に得られた該共重合シラザンを前記一般式(VII)で表わされるジシリル化合物と反応させる。

【化9】

するが、本発明の技術的範囲がこれらにより限定されるものではない。

30 【0016】合成例1(ポリマー1の合成)

恒温槽内に設置した反応容器内を乾燥窒素で置換した後、キシレン200mlにp-PDA(パラフェニレンジアミン)7.5gを投入し、反応容器内温度を120℃にし p-PDAを溶解させた。次に、ジフェニルジクロロシラン(Ph₂SiCl₂)25.3gr、メチルジクロロシラン(MeSiHCl₂)0.75gr、及び1,4-ビス(ジメチルクロロシリル)ベンゼン6.6grをキシレン100mlに溶解させたものを、120℃の一定温度に保たれたp-PDAのキシレン溶液中に15分かけて添加し反応させた。添加と共にp-PDAの塩酸塩の沈殿生成が確認された。

【0017】更に、反応で生成した塩酸及び塩酸塩を濾すためにトリエチルアミン60mlを添加した。その後、反応槽を冷却し温度が30℃以下になった時点でアンモニア12grを加え、未反応のハロゲン化シランを反応させた。アンモニアの添加により、溶液温度の上昇と共に塩化アンモニウムの白色沈殿の生成が確認された。反応終了後、乾燥窒素を吹き込み未反応のアンモニアを除去した後、窒素雰囲気下で加圧濾過し、濾液約350mlを得た。この濾液を減圧下で溶媒を除去したと

ころ、30 g r の赤褐色の常温で固体状のポリマーを得た。

【0018】合成例2（ポリマー2の合成）

温度が-40℃の恒温槽内に設置した反応容器内を乾燥空素で置换した後、乾燥した塩化メチレン1,000 mlとピリジン80 mlの混合溶媒を入れ温度が一定になるまで保持した後、攪拌しながらメチルジクロロシラン($\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$)47.6 g r、ジフェニルジクロロシラン(Ph_2SiCl_2)25.3 g rをそれぞれ加え反応槽内の温度が一定となるまで攪拌、保持した。次に、DDE(ジアミノジフェニルエーテル)25 g rをピリジン100 g rに溶解させ、反応槽内に約5.0 g r/minのゆっくりしたスピードで添加した。その後、アンモニア20 g rを更に添加し反応させた。

【0019】反応終了後、乾燥空素を吹き込み未反応のアンモニアを除去した後、空素雰囲気下で加圧濾過し滤液1,150 mlを得た。この滤液に乾燥m-キシレン1,000 mlを加え減圧下で溶媒を除去したところ、45.0 g rの赤褐色の粘性液体を得た。

【0020】得られた粘性液体の数平均分子量は、GPCにより測定したところ850であった。また、IRスペクトル分析の結果、波数3350 cm⁻¹にN-Hに基づく吸収；2170 cm⁻¹のSi-Hに基づく吸収；1140 cm⁻¹のSi-Phに基づく吸収；1020-820 cm⁻¹のSi-H及びSi-N-Siに基づく吸収、3140、2980、2950、1270 cm⁻¹のC-Hに基づく吸収を示すことが確認された。更に、このポリマーの¹H-NMR(プロトン核磁気共鳴吸収)スペクトルを分析したところ、δ7.2 ppm(br, C₆H₅)、δ4.8 ppm(br, SiH₂又はSiH)、δ1.4(br, NH)、δ0.3(br, SiCH₃)の吸収が確認された。

【0021】上記粘性液体を40 g rをm-キシレンに溶解させ反応槽に仕込んだ。温度を150℃にセットし温度が一定になるまで攪拌保持した後、m-キシレン300 mlに1,4-ビス(ジメチルクロロシリル)ベンゼン40 g rを溶解させた溶液を徐々に反応槽内に添加した。次に、反応槽内の温度が90℃以下になった時点で、反応により発生した塩酸をトラップするために、20 mlのトリエチルアミンを添加した。この時トリエチルアミン塩酸塩の沈殿が確認された。更に、温度が常温まで下がった時点で、未反応の1,4-ビス(ジメチルクロロシリル)ベンゼンを潰すために、アンモニアを5.0 g r添加し反応させた。

【0022】反応終了後、乾燥空素を吹き込みアンモニアを除去した後、濾過し溶液800 mlを得た。この滤液を加え減圧下で溶媒を除去したところ、75 g rの赤色の粘性液体を得た。

【0023】実施例1

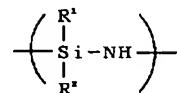
ポリマー1のキシレン溶液のポリマー濃度を40 wt %

に調整した。次に、水平な台の上において50 μmのアルミニウム箔に40 wt %のポリマーを流し、バーコーダーを用い膜厚調整を行ないながら均一に塗布した。このアルミニウム箔を、マッフル炉にて大気中300℃で2時間かけて硬化させた。硬化後アルミニウム箔が室温になるのをまって、15 wt %塩酸溶液中にアルミニウム箔を浸漬し、アルミニウムを溶かした。後には茶褐色の透明フィルムが残った。このフィルムは塩酸耐性をしました。

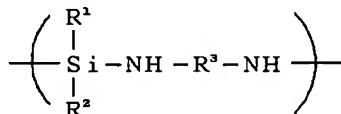
【0024】得られたフィルムを水で洗い、100℃で10分間乾燥させた後、諸物性を測定した。フィルムのIRを測定した結果、3350 cm⁻¹にNHに基づく吸収、3080-2980 cm⁻¹の-Si-Phに基づく吸収、2200 cm⁻¹にSiHに基づく吸収、1508 cm⁻¹のp-PDAに基づく吸収、1257 cm⁻¹の-Si-Ph-Si-に基づく吸収、1100 cm⁻¹付近の-Si-O-Si-に基づく吸収、937 cm⁻¹のSi-N-Siに基づく吸収が確認された。

【0025】のことよりこのフィルムは分子構造がポリマーの主骨格構造を反映した

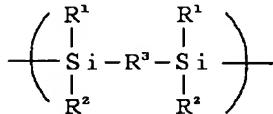
【化10】



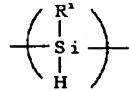
【化11】



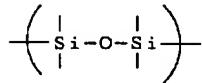
【化12】



【化13】



【化14】



により構成されていると推定される。

【0026】このフィルムは膜厚30 μmであり、抗張力580 kg f/cm²、伸び10%であった。また、大気中の5%重量減少温度は500℃であり、優れた耐熱性を示した。光学特性として屈折率と透過率を測定した。透過率90%、屈折率1.45であった。また、誘電率は1 KHzで3.6であり、絶縁破壊電圧は200 V/μmであった。このように耐熱性、機械的特性、電

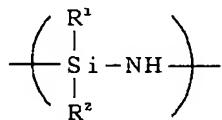
気特性ともに優れた値を示した。特に耐熱性は既存の有機材料を遙かに凌ぐ物である。

【0027】実施例2

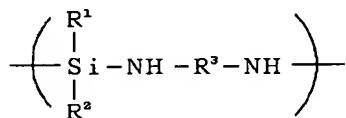
硬化を窒素雰囲気中で500℃、2時間実施した以外は、実施例1と同様にしてフィルムを得た。得られたフィルムは無色透明であった。フィルムのIR測定結果、 3350 cm^{-1} にNHに基づく吸収、 3050 cm^{-1} にSi-phに基づく吸収、 2200 cm^{-1} にSiHに基づく吸収、 1500 cm^{-1} にp-PDAに基づく吸収、 1257 cm^{-1} のSi-ph-Siに基づく吸収、 937 cm^{-1} のSi-N-Siに基づく吸収が確認された。

【0028】このことよりこのフィルムは分子構造がポリマーの主骨格構造を反映した

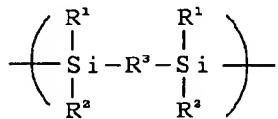
【化10】



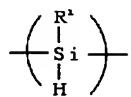
【化11】



【化12】



【化13】



により構成されていると推定される。

【0029】得られたフィルムの膜厚は $30\mu\text{m}$ であり、抗張力 600 kgf/cm^2 、伸び 12% であった。大気中の5%重量減少温度は $550\text{ }^\circ\text{C}$ であり優れた、耐熱性を示した。透過率は93%、屈折率 1.65 と無色透明で高屈折率であった。更に複屈折率を測定したところ、 7.0×10^{-6} と低く、光学的に優れた等方性を示した。屈折率、複屈折率とも既存の有機材料を凌ぐものである。また、誘電率は 3.9 (1KHz)であり、絶縁破壊電圧は $210\text{ V}/\mu\text{m}$ であった。

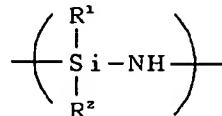
【0030】実施例3

ポリマー2のキシレン溶液濃度を40wt%に調整した。実施例1と同様の方法で、大気中で $300\text{ }^\circ\text{C}$ で2時間硬化させフィルムを得た。このフィルムのIR測定を実施した結果、 3350 cm^{-1} にNHに基づく吸収、 2200 cm^{-1} にSiHに基づく吸収、 1500 cm^{-1} にp-PDAに基づく吸収、 1257 cm^{-1} のSi-ph-Siに基づく吸収、 1080 cm^{-1} 付近にSi-O-Siに基づく吸収、 930 cm^{-1} 付近にSi-N-Siに基づく吸収が確認された。

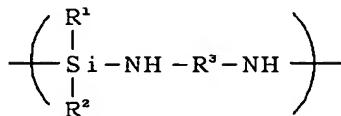
Siに基づく吸収、 930 cm^{-1} 付近にSi-N-Siに基づく吸収が確認された。

【0031】このことより、このフィルムは分子構造がポリマーの骨格構造を反映した

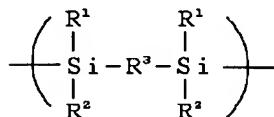
【化10】



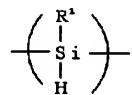
【化11】



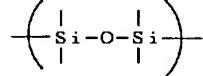
【化12】



【化13】



【化14】



より構成されていると推定される。

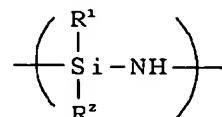
【0032】得られたフィルムは褐色で膜厚は $35\mu\text{m}$ であり、抗張力 450 kgf/mm^2 、伸び 8.5% であった。大気中の5%重量減少温度は $400\text{ }^\circ\text{C}$ であり、ポリイミドと同等以上の耐熱性を示した。透過率は90%、屈折率は 1.45 であった。また、誘電率は 3.58 で絶縁破壊電圧は $180\text{ V}/\mu\text{m}$ であった。

【0033】実施例4

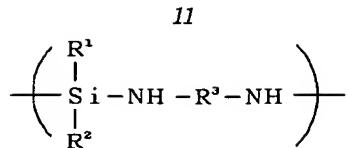
硬化を窒素雰囲気中 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 、2時間で実施した以外、実施例3と同様にしてフィルムを得た。このフィルムのIR測定を実施した結果、 3350 cm^{-1} にNHに基づく吸収、 2200 cm^{-1} にSiHに基づく吸収、 1500 cm^{-1} 付近にp-PDAに基づく吸収、 1257 cm^{-1} のSi-ph-Siに基づく吸収、 930 cm^{-1} 付近にSi-N-Siに基づく吸収が確認された。

【0034】このことよりこのフィルムがポリマーの骨格構造を反映した

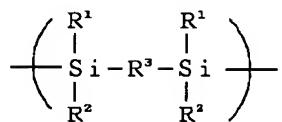
【化10】



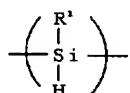
【化11】



【化12】



【化13】



より構成されていると推定される。

【0035】得られたフィルムは無色透明で膜厚は35 μmであり、抗張力580 kgf/cm²、伸び12%の機械的強度を有していた。大気中の5%重量減少温度は500°Cで、優れた耐熱性を示した。透過率は93%，屈折率は1.62であり、更に複屈折率を測定した

結果7. 6×10^{-6} と非常に小さく、光学的に等方的であった。熱的にも光学的に優れた物性が確認された。また、誘電率は3.87(1KHz)、絶縁破壊電圧は200V/μmであった。

【0036】

【発明の効果】本発明の耐熱性フィルムは、前記一般式(I)～(V)で表わされる構造単位を有することから、400°C以上の耐熱温度を有する上に、色調も茶カッ色～無色透明であって、しかも光学的に1.45以上の高屈折率と 10^{-6} オーダーの低複屈折率を有し、更に電気的に高耐電圧を有する。従って、電子材料、光学材料、耐熱材料として有用であり、また用途によっては、ガラス系材料の代替としても使用できる。

【0037】本発明の耐熱性フィルムの製造方法は、ケイ素含有共重合ポリマーをフィルム化するに当たり、不活性雰囲気中で焼成するということから、耐熱性に加えて光学的に無色透明であって、しかも高屈折率及び低屈折率を有するフィルムを容易に得ることができる。